

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-096928
(43)Date of publication of application : 09.04.1999

(51)Int.CI.

H01J 17/16
C03C 3/064
H01J 11/02

(21)Application number : 09-258795

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 24.09.1997

(72)Inventor : MASAKI YOSHIKI
HORIUCHI TAKESHI
SANADA JUNJI

(54) PLASMA DISPLAY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a plasma display having a black barrier necessary for enhancement of a contrast and color purity.

SOLUTION: A barrier having a stimulus Y in an XYZ color system within a range of 5 to 40 and chromaticity coordinates (x) and (y) within a range of 0.3 to 0.36, respectively, is prepared with paste composed of 5-25 wt.% in total of metal such as Ru, Mn, Ni, Cr, Fe or Co or an oxide thereof mixed with a glass material having a glass transition point of 450-550° C, a glass softening point of 500-600° C and a thermal expansion coefficient of 75-90 × 10⁻⁷/K.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-96928

(43)公開日 平成11年(1999)4月9日

(51)Int.Cl.*

H 01 J 17/16

C 03 C 3/064

H 01 J 11/02

識別記号

F I

H 01 J 17/16

C 03 C 3/064

H 01 J 11/02

B

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全8頁)

(21)出願番号 特願平9-258795

(22)出願日 平成9年(1997)9月24日

(71)出願人 000003199

東レ株式会社

東京都中央区日本橋富町2丁目2番1号

(72)発明者 正木 季樹

滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式

会社滋賀事業場内

(72)発明者 堀内 健

滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式

会社滋賀事業場内

(72)発明者 真多 尊二

滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式

会社滋賀事業場内

(54)【発明の名称】 プラズマディスプレイ

(57)【要約】

【課題】コントラスト向上、色純度向上に必要な黒色隔壁を有するプラズマディスプレイを提供する。

【解決手段】XYZ表色系における刺激値Yが5~40であり、色度座標値x, yがそれぞれ0.3~0.36である隔壁を、ガラス転移点450~550°C、ガラス軟化点500~600°C、かつ熱膨張係数が75~90×10⁻⁷/Kであるガラス材料にRu、Mn、Ni、Cr、FeまたはCoの金属もしくはそれらの酸化物を合計で5~25重量%加えたペーストを用いて作製する。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に隔壁を形成したプラズマディスプレイであって、該隔壁のXYZ表色系における刺激値Yが5～40であることを特徴とするプラズマディスプレイ。

【請求項2】 前記隔壁の色度座標軸x, yの値がそれぞれ0.3～0.36であることを特徴とする請求項1記載のプラズマディスプレイ。

【請求項3】 前記隔壁が、ガラス転移点450～550°C、ガラス軟化点500～600°Cおよび熱膨張係数7.5～9.0×10⁻⁷/Kであるガラス材料から構成されていることを特徴とする請求項1または2記載のプラズマディスプレイ。

【請求項4】 前記隔壁が、下記組成のガラス材料から構成されていることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のプラズマディスプレイ。

酸化リチウム : 3～10重量%

酸化珪素 : 10～30重量%

酸化ホウ素 : 20～40重量%

酸化バリウム : 2～15重量%

酸化アルミニウム : 10～25重量%

【請求項5】 前記隔壁が、Ru、Mn、Ni、Cr、FeまたはCoの金属もしくはこれらの酸化物を合計で5～25重量%含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のプラズマディスプレイ。

【請求項6】 前記隔壁が、Ru、NiまたはCoの金属もしくはこれらの酸化物を合計で5～25重量%含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のプラズマディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、大型テレビやコンピューターモニター等に用いられるプラズマディスプレイに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 プラズマディスプレイパネル（以下、PDPという）は、液晶ディスプレイパネルに比べて高速の表示が可能であり、かつ大型化が容易であることから、OA機器および広報表示装置などの分野に浸透してきており、また、高品位テレビジョンの分野などへの進展が非常に期待されている。

【0003】 このような用途の拡大に伴って、精細で多数の表示セルを有するカラーPDPが注目されている。PDPは、前面ガラス基板と背面ガラス基板との間に設けられた放電空間内で、対向するアノードおよびカソード電極間にプラズマ放電を生じさせ、この放電空間内に封入されているガスから発生する紫外線を、放電空間内に設けた蛍光体にあてるにより表示を行なうものである。この場合、放電の広がりを一定領域におさえ、表示を規定のセル内で行なわせると同時に、均一な放電空

間を確保するために隔壁（障壁、リブともいう）が設けられている。

【0004】 この隔壁はストライプ状に形成されことが多いが、そのサイズ（線幅、高さ、ピッチ）はPDPの性能により異なる。PDPを高精細化するため、つまり一定の画面サイズで画素の数を増やすためには、1画素の大きさを小さくする必要がある。この場合、隔壁間のピッチを小さくする必要があるが、ピッチを小さくすると放電空間が小さくなり、また、蛍光体の塗布面積が小さくなることから、輝度が低下する。具体的には、4.2インチのハイビジョンテレビ（1920×1035画素）や23インチのOAモニター（XGA・1024×768画素）を実現しようとすると、画素のサイズを4.50μmの大きさにする必要があり、各色を仕切る隔壁はピッチ150μmで形成する必要がある。この場合、隔壁の線幅が大きいと放電空間を十分に確保できず、蛍光体の塗布面積が小さくなることによって輝度を向上させることができなくなる。

【0005】 PDPにおけるこのような隔壁は、従来から絶縁ガラスペーストをスクリーン印刷法でパターン状に印刷し乾燥するという工程を、10回以上繰り返すことにより所定の高さにした後、焼成して形成する方法がとられていた。しかしながら、通常のスクリーン印刷法では、特にパネルサイズが大型化した場合に、予め基板上に形成されている放電電極と絶縁ガラスペーストの印刷場所との位置合せが難しく、位置精度が得られないという問題がある。しかも、所定の隔壁高さを得るために多数回の重ね合わせ印刷を行なうことによって、隔壁およびその側面エッジ部の波打ちや翫の乱れが生じ、高さの精度が得られないため、表示品質が悪くなり、また、作業性が悪い、歩留まりが低いなどの問題点があった。

【0006】 PDPの大面積化、高解像度化に伴い、このようなスクリーン印刷による方法では、高アスペクト比で、高精細の隔壁の製造が技術的に困難となり、また、コスト的にも不利になってきている。

【0007】 この問題を改良する方法として、特開平1-296534号公報、特開平2-165538号公報、特開平5-342992号公報および特開平6-295676号公報では、感光性ペーストを用いてフォトリソグラフィ技術により隔壁を形成する方法が提案されている。しかしながら、これらの方法では、感光性ペーストの感度や解像度が低いために高アスペクト比、高精細な隔壁が得られないために、例えば80μmを越えるような高さの隔壁パターンを加工する場合、複数回の加工工程（塗布・乾燥・露光・現像）を必要とするため、工程が長くなるという課題がある。

【0008】 特開平8-50811号公報では、感光性ガラスベースト法を用いて、隔壁を1回の露光で形成する方法が提案されている。しかしながら、この方法では、隔壁が白色であるため、プラズマディスプレイ、ブ

ラズマアドレス液晶ディスプレイに用いる際に、コントラストが不足するという問題があった。絶縁ガラスペーストや感光性ペーストを用いてパターン加工された後、焼成されてプラズマディスプレイ用隔壁が形成されるが、この隔壁が白色の場合、発光時に隔壁からの光反射があるために輝度向上は有効であるが、非発光時に隔壁上面からの外光反射のためにコントラストが低下するのである。

【0009】また、特開平6-144871号公報および特開平8-17345号公報には、黒色顔料を含んだ感光性ペーストを用いた隔壁の製造方法が提案されている。しかしながら、この方法では多数回の露光が必要になるという問題がある。またこの黒色顔料はパターン解像度を上げるために添加されているが、黒色顔料は光を吸収するため1回の露光で得られる硬化深さが不足し、多数回の露光が必要になるという問題があった。また得られた隔壁の黒色度や黒色によるコントラスト向上については配慮されていない。

【0010】また、コントラストを向上するために、前面基板上に黒色隔壁を形成するパネル構造が提案されているが、前面板と背面板の隔壁の位置合せを行なう必要があることや、前面板の黒隔壁と背面板の白隔壁を別々に形成する必要があるため、工程が複雑になる欠点があった。さらに、隔壁の形成方法としてスクリーン印刷法が用いられており、精度良く形成できない問題があつた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、コントラストを向上させることができる黒色隔壁を有するプラズマディスプレイを提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明のプラズマディスプレイは、基板上に隔壁を形成したプラズマディスプレイであつて、その隔壁のXYZ表色系における刺激値Yが5~40であることを特徴とするもので、次の好ましい実施態様を包含している。

【0013】(a) 前記隔壁の色度座標軸x, yの値がそれぞれ0.3~0.36であること。

【0014】(b) 前記隔壁が、ガラス転移点450~550°C、ガラス軟化点500~600°C、熱膨脹係数が7.5~9.0×10⁻⁷/Kであるガラス材料から構成されていること。

【0015】(c) 前記隔壁が、下記組成のガラス材料から構成されていること。

【0016】

酸化リチウム	: 3~10重量%
酸化珪素	: 10~30重量%
酸化ホウ素	: 20~40重量%
酸化バリウム	: 2~15重量%
酸化アルミニウム	: 10~25重量%

(d) 前記隔壁が、Ru、Mn、Ni、Cr、FeまたはCoの金属もしくはそれらの酸化物を合計で1~10重量%含有すること。特に、Ru、NiまたはCoの金属もしくはそれらの酸化物が好ましい。

【0017】

【発明の実施の形態】一般に、プラズマディスプレイの隔壁高さとしては80~170μmが適しているといわれており、材質としては、ガラスやセラミックスなどの無機材料が用いられている。この場合、隔壁層の色を白色にすることによって、プラズマディスプレイの発光した光を隔壁で反射し、輝度を向上させることができる。しかしながら、隔壁が白色の場合は、点灯していない画面に入射した外光が反射するため、コントラストが低下するが、隔壁の色を黒くすれば、外光の反射を抑制できるのでディスプレイのコントラストを向上させることができる。

【0018】本発明の隔壁の色として、刺激値Yが5~40にすることがコントラスト向上に有効である。刺激値Yが5より低い値では黒色度が高すぎて、ほとんど反射の影響がなくなり、コントラストが低下するようになる。また、刺激値Yが40より高い値では灰色を帯びるようになり、コントラストや色純度が低下する。また、3刺激値XYZをもとに、色度座標x, yを求めた場合のx, yの値は、それぞれ0.3~0.36の範囲の値にすることによって、プラズマディスプレイの発光色の色純度を一層向上させることができる。

【0019】本発明で用いられる光源色の3刺激値XYZおよびそれから求められる色度座標x, yは、JIS Z 8722(物体色の測定方法)、JIS Z 8717(蛍光物体色の測定方法)、JIS Z 8701(XYZ表色系およびX10Y10Z10表色系による色の表示方法)に規定される方法で求めることができる。

【0020】これらの刺激値や色度座標値を測定する装置としては、一般的に、スガ試験機(株)製のカラーコンピューターを用いることができる。本発明の測定値は、カラーコンピューターSM-7-CH(光学条件45°照明、0°受光)を用いて得たものである。

【0021】測定試料は、80mm角、厚さ1.3mmのソーダガラス基板上に感光性ペーストを乾燥厚み50μmに塗布し、これを580°Cで30分間焼成して作製した。このベタ膜焼成試料を用い、C光(北窓光)2度視野、基準として白色板(標準品として硫酸バリウム、X=91.06, Y=93.01, Z=106.90のものを使用)を用いて測定した。測定に先立ち、ソーダガラス基板のみに白色板を重ねて試料台において、零点合わせを行なった。測定試料は12mmφの測定孔を有する試料台に焼成試料面を光照射方向にして置き、そのガラス基板側に白色板を重ねて置くようにした。測定試料の位置を変えて3点の測定を行ない平均値を測定値と

する。

【0022】本発明の黒色を有する隔壁は、感光性ペースト中のガラス粉末の粒子サイズ・形状・粒度分布・含有量、黒色化を付与する金属または金属酸化物の添加量・種類、感光性有機成分中に含有される感光性樹脂の種類・含有量および有機成分の種類・量などを厳密に制御することによって得ることができる。また、黒色度は、焼成時の有機成分の蒸発(脱ペインダー性)、焼成収縮率などにも微妙に影響を受けるので、隔壁形成には、ガラス粉末、黒色添加成分および有機成分を選択し、焼成条件を選ぶことが重要である。

【0023】本発明において、ペーストのガラス粉末中に、着色した種々の金属または金属酸化物を添加することによって隔壁を黒色化することができる。すなわち、Ru、Mn、Ni、Cr、Fe、Coの金属または金属酸化物を、好ましくは5～25重量%含ませることによって、好ましい黒色の隔壁を形成することができる。特に、Ru、Ni、Coの金属または金属酸化物が感光性樹脂成分との相性が良く、ゲル化反応が回避できるので好ましい。

【0024】これらの金属または金属酸化物は、ガラス粉末に付着または被覆することによって用いることができる。例えば、これらの金属をガラス粉末の表面に化学メッキした後、400～500℃で30分～数時間焼成することにより、粉末の黒色化が可能となる。具体的には、所望の金属塩または金属錯体の水溶液にガラス粉末を分散させておき、この分散物に還元剤を添加して、ガラス粉末表面に金属を析出させ、その後、焼成することにより金属を酸化させ黒色とする。

【0025】金属酸化物の添加量が少ない場合は、ガラス粉末表面に金属酸化物の粉末が均一に点々と付着する。一方、添加量が多い場合は均一に被覆され、薄膜が形成される。この際、用いられるガラス粉末としては、平均粒径が0.5～5μmであることが被覆の容易さから好ましい。

【0026】また、付着または被覆せる金属は、酸化物が黒色であるRu、Cr、Fe、Co、MnおよびNiの内、少なくとも1種以上用いることがよい。用いられる金属塩または金属錯体は、Ru、Cr、Fe、Co、Mn、Niの塩または錯体であり、水溶性であれば特に限定されないが、例えば、ハロゲン化物、シアン化物、硫酸塩、硝酸塩、アンミン錯体、ニトロシル錯体、カルボニル錯体およびアクア錯体が好ましい。例えば、Ruの場合、 $2\text{RuCl}_2 \cdot (\text{OH})_7 \cdot 7\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{RuO}_2 \cdot (\text{NH}_3)_2 \cdot (\text{OH})_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{RuO}_4$ 、 $\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_3$ などが好ましい。

【0027】付着または被覆する黒色酸化物は、ガラス粉末量の5～25重量%であることが、黒色度および焼結性が優れているので好ましい。より好ましくは、5～

12重量%である。5重量%より少ないと、黒色度が弱くなり、灰色がかった見え、コントラスト向上効果が少ない。また、25重量%より多いと、ガラスの軟化点が上昇したり、熱膨張係数をガラス基板と整合させることができなくなる。また、感光性有機成分と黒色酸化物が反応し、ペースト粘度やゲル化するようになり好ましくない。

【0028】本発明において、隔壁形成には焼成工程が必須であり、その際、用いられるガラス基板が共に加熱されるので、隔壁を構成するガラス成分の熱軟化温度が350～600℃程度であることが好ましい。350℃未満の場合は、後の封着工程で隔壁層が変形する問題があり、600℃を越えると、焼成時に溶融せずに強度の低い隔壁層になる問題がある。

【0029】ガラス成分のガラス転移点やガラス軟化点は、焼成時の溶融性および脱ペインダー性と関わる特性であり、熱膨張係数は基板反りと関係するので下記のような範囲で選択することが重要である。

【0030】本発明の隔壁を構成するガラス成分は、ガラス転移点450～550℃、ガラス軟化点500～600℃、かつ熱膨張係数が7.5～9.0×10⁻⁷/Kであることが重要な条件である。ガラス成分の転移点および軟化点を上記の範囲に設定することにより、焼成工程での有機成分の熱分解をスムーズに行なうことが可能になり、隔壁の黒色化を制御することができる。

【0031】ここで示したガラス転移点およびガラス軟化点は示差熱分析により求めたものである。測定試料100mgを採取し、これをエアーを導入しながら毎分20℃の昇温速度で加熱し、温度(横軸)－熱量(縦軸)プロット(DTA曲線)を測定する。このDTA曲線からガラス転移点とガラス軟化点を読みとる。また、基板に用いられる高歪み点ガラスの線膨張係数は8.0～9.0×10⁻⁷/Kであり、隔壁を構成するガラス成分の熱膨張係数を上記範囲に設定することによって膨張係数を整合させることができることになり基板の反りの問題を解消することができる。

【0032】プラズマディスプレイやプラズマアドレス液晶ディスプレイの隔壁を形成するペーストにおいては、ガラス粉末を60重量%以上用いることが好ましい。60重量%より少なくなると、焼成工程で焼結性が阻害され、最適な焼成温度が上昇し、形成した隔壁の強度が不足したり、基板反りの原因になることがあり好ましくない。

【0033】本発明で好ましく用いられるガラス粉末の組成を例示すると、次のとおりである。

【0034】

酸化リチウム	: 3～10重量%
酸化珪素	: 10～30重量%
酸化ホウ素	: 20～40重量%
酸化バリウム	: 2～15重量%

酸化アルミニウム：10～25重量%

本発明ではこのように、酸化リチウムを3～10重量%含有するガラス粉末を用いることによって、ガラス軟化点および熱膨張係数のコントロールが容易になるだけでなく、ガラスの平均屈折率を低くすることができる。アルカリ金属酸化物の添加量はペーストの安定性を向上させるために、10重量%以下が好ましく、より好ましくは8重量%である。

【0035】酸化珪素は10～30重量%の範囲で配合することが好ましく、10重量%未満の場合はガラス層の緻密性、強度や安定性が低下し、また、熱膨張係数が所望の値から外れ、ガラス基板とのミスマッチが起りやすい。30重量%以下にすることによって、軟化点が低くなり、ガラス基板への焼き付けが可能になるなどの利点がある。

【0036】酸化ホウ素は20～40重量%の範囲で配合することが好ましい。40重量%を超えるとガラスの安定性が低下し、20重量%未満では強度の低下やガラスの安定性の低下が起る。

【0037】酸化ペリウムは2～15重量%で好ましく用いられるが、2重量%未満ではガラス焼き付け温度および電気絶縁性を制御するのが難しくなる。また、15重量%を超えるとガラス層の安定性や緻密性が低下する。

【0038】酸化アルミニウムは歪み点を高めるために添加されるが、10重量%未満ではガラス層の強度が低下し、25重量%を超えるとガラスの耐熱温度が高くなり過ぎてガラス基板上に焼き付けが難しくなる。また、緻密な絶縁層が600℃以下の温度で得られ難くなる。

【0039】本発明のプラズマディスプレイは高精細なものであり、そのような高アスペクト比かつ高精細な隔壁パターンを形成するには、感光性ペースト法やサンドブラスト法が用いられるが、特に感光性ペースト法が適している。

【0040】感光性ペースト法は、ガラス微粒子と感光性有機成分からなる感光性ペーストを所定の厚さにガラス基板上に塗布し乾燥した後、パターン露光し、現像して隔壁パターンを形成するものであり、工程数が少なく簡便な方法である。一方、サンドブラスト法は、ガラス微粒子を含有するペーストを塗布し乾燥した後、その上にフォトレジストを塗布して、これにパターン露光し現像する。フォトレジストを保護膜として用いて、サンドブラストでガラス微粒子を含有するペースト層をエッチングして隔壁パターンを形成する方法である。この場合、塗布工程やレジストの剥離工程などが加わるので工程数が多くなり、サンドブラストのために用いる研磨剤の処理の問題などがある。

【0041】感光性ペースト法でピッチ100～160μm、高さ100～170μmの隔壁パターンを形成するためには、用いられるガラス成分の平均屈折率と感光

性有機成分の平均屈折率をできるだけ近似させることが重要である。

【0042】感光性ペーストは先に記述した組成を有するガラス粉末および感光性有機成分からなるが、本発明の黒色隔壁を形成するには、黒色を呈する金属または金属酸化物を付着または被覆したガラス粉末が用いられる。

【0043】感光性有機成分は、感光性モノマ、感光性オリゴマ、感光性ポリマのうち少なくとも1種類から選ばれた感光性成分を含有する。感光性成分としては、光の作用で不溶化するタイプと可溶化するタイプがあり、いずれも使用可能であるが、ガラス粉末と混合して簡便に用いることができる感光性成分としては、光不溶化タイプのものが好ましい。

【0044】感光性有機成分には、上記の感光性成分の他に、光重合開始剤、増感剤、紫外線吸収剤、重合禁止剤、可塑剤、増粘剤、分散剤、その他の添加剤を必要に応じて加えることができる。

【0045】感光性モノマとしては、活性な炭素-炭素二重結合を有する化合物が主として用いられるが、官能基として、ビニル基、アリル基、アクリレート基、メタクリレート基およびアクリラミド基などを有する単官能および多官能化合物が用いられる。中でも多官能アクリレート化合物および/または多官能メタクリレート化合物を用いることが好ましい。

【0046】感光性ペーストを構成する有機成分として、光反応で形成される硬化物の物性の向上やペーストの粘度の調整などの役割を果たすとともに、未露光ペーストの溶解性をコントロールする機能を有する成分としてオリゴマもしくはポリマが併用されることが一般的である。これらのオリゴマもしくはポリマは、炭素-炭素二重結合を有する化合物から選ばれた成分の重合または共重合により得られた炭素連鎖の骨格を有するものが用いられる。共重合するモノマとしては、不飽和カルボン酸などが有用であり、感光後に未露光部分をアルカリ水溶液で現像できる感光性ペーストを与えることができる。このようにして得られた側鎖にカルボキシル基などの酸基を有するオリゴマもしくはポリマの融點は好ましくは150～180、より好ましくは70～140の範囲になるようにコントロールすること好ましい。

【0047】感光性オリゴマもしくはポリマとして使用するには、分子内にカルボキシル基と不飽和二重結合を含有する重量平均分子量500～10万のものが好ましい。不飽和二重結合を導入するには、カルボキシル基を側鎖に有するオリゴマもしくはポリマに、グリシル基やイソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物やアクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドを付加反応させる方法が適用される。アルカリ水溶液現像性のためのカルボキシル基数とオリゴマもしくはポリマを感光性にするエチレン性不飽和基数とは、反応条件により

自由に選択することができる。

【0048】上記のような感光性成分を含有する感光性ペーストに露光した場合、感光性成分が重合および架橋反応して現像液に不溶性となる。そのために活性ラジカルを発生してラジカル重合や架橋反応を開始する成分として光重合開始剤の添加が必要である。さらに、光重合開始剤とともに増感剤を使用して、感度を向上させたり（化学増感）、反応に有効な光の波長範囲を拡大する（分光増感）ことができる。これらの光重合開始剤および増感剤は既知の化合物群から選択して使用できる。

【0049】ガラス粉末が多量に含まれる感光性ペーストでは、散乱光により起る不要な光反応を抑制するために、紫外線吸収剤を添加することが形状の優れた隔壁パターンを得るために有効である。紫外線吸収剤には、350～450 nm の波長範囲で高い紫外線吸収係数を有する有機系染料が好ましく用いられる。具体的には、アゾ系染料、キサンテン系染料、キノリン系染料、ベンゾフェノン系染料およびトリアジン系染料などがあげられる。これらの有機系染料の添加量は、ガラス粉末に対して好ましくは0.05～1重量%である。有機系染料は感光性ペーストの1成分として混合してもよいが、染料溶液でガラス粉末を処理して、ガラス粉末に有機染料膜を予めコートしておく方法も有効である。

【0050】感光性ペーストには、必要に応じて、保存時の熱安定性を向上させるための重合禁止剤、アクリル系共重合体の酸化を防ぐための酸化防止剤、その他可塑剤などを加えることができる。

【0051】感光性ペーストをガラス基板に塗布するときの粘度を塗布方法に応じて調整するために、有機溶媒が使用される。この時使用される有機溶媒としては、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルエチルケトン、ジオキサン、アセトン、シクロヘキサン、シクロペンタノン、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、テトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシドおよびγ-ブチロラクトンなどやこれらのうちの1種以上を含有する有機溶媒混合物が用いられる。

【0052】感光性ペーストは、通常、ガラス微粒子、紫外線吸収剤、感光性モノマー、感光性オリゴマもしくはポリマー、光重合開始剤、増感剤、その他の添加剤および溶媒などの各種成分を所定の組成となるように調合した後、3本ローラや混練機で均質に混合分散し作製される。ペーストの粘度はガラス微粒子、感光性成分、増粘剤、有機溶媒、可塑剤などの添加割合で調整されるが、その範囲は好適には2000～20万 cps (センチ・ボイス) である。例えば、ガラス基板への塗布をスクリーン印刷法で1回塗布して膜厚10～20 μmを得るには5万～20万 cps が好ましい。スピンドル法には2000～5000 cps、ブレードコーティング法やダイコーティング法などを用いる場合は1万～2万 cps が好ま

しい。

【0053】感光性ペーストを用いたパターン形成と焼成による隔壁形成は次のように行なわれる。先ず、ガラス基板に感光性ペーストを塗布する。塗布方法としては、スクリーン印刷法、バーコーター法、ロールコーティング法、スリットダイ法、ドクターブレード法など一般的な方法を用いることができる。塗布厚みは、塗布回数、スクリーン印刷のスクリーンメッシュ、ペーストの粘度を選ぶことによって調整できる。

【0054】感光性ペーストを、必要に応じて表面処理したガラス基板上または誘電体層を形成した上に塗布した後、露光装置を用いて露光を行なう。露光は通常のフォトリソグラフィ技術で行なわれるよう、フォトマスクを介して行なわれる。この際に、フォトマスクを感光性ペーストの塗布膜表面に密着する方法あるいは一定の間隔をあけて行なうプロキシミティー露光法のいずれを用いてもよい。

【0055】露光に使用される活性光線は、紫外線が最も好ましく、その光源として、例えば、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高压水銀灯、ハロゲンランプなどが使用される。超高压水銀灯を光源とした平行光線を用いプロキシミティー露光機を用いるのが一般的である。露光条件は感光性ペーストの塗布厚みによって異なるが、1～100 mW/cm² の出力の超高压水銀灯を用いて0.5～30分間露光を行なう。

【0056】露光後、露光部分と未露光部分の現像液に対する溶解度差を利用して、現像を行なうが、この場合、浸漬法、スプレー法およびブラシ法などが用いられる。現像液には、感光性ペースト中の有機成分、特に感光性オリゴマもしくはポリマーが溶解可能な溶液が用いられる。本発明で用いられる感光性ペーストの感光性オリゴマもしくはポリマーは、カルボキシル基を側鎖に有することを特徴としているのでアルカリ水溶液で現像することができる。アルカリ水溶液としては水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カルシウムの水溶液などが使用できるが、有機アルカリ水溶液を用いた方が焼成時にアルカリ成分を除去し易いので好ましい。有機アルカリとしては、一般的なアミン化合物を用いることができる。具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキサイド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなどがあげられる。アルカリ水溶液の濃度は通常0.05～5重量%、より好ましくは0.1～1重量%である。アルカリ濃度が低すぎれば可溶部が完全に除去されず、アルカリ濃度が高すぎれば、露光部のパターンを剥離せたり、侵食したりする恐れがある。現像時の温度は、20～50℃で行なうことが工程管理上好ましい。

【0057】感光性ペーストの塗布膜から露光・現像の工程を経て形成された隔壁パターンは次に焼成炉で焼成されて、有機成分を熱分解して除去し、同時にガラス微

粒子成分を溶融させて無機質の隔壁が形成される。焼成雰囲気や温度は、ペーストや基板の特性によって異なるが、空気中、窒素、水素などの雰囲気で焼成される。焼成炉としては、バッチ式の焼成炉やベルト式の連続型焼成炉を用いことができる。

【0058】バッチ式の焼成を行なうには通常、隔壁パターンが形成されたガラス基板を室温から500℃程度まで数時間掛けてほぼ等速で昇温した後、焼成温度として設定された460～580℃に30～40分間で上昇させて、約15～30分間保持して焼成を行なう。焼成温度は、用いるガラス基板のガラス転移点より低くなければならぬので自ずから上限が存在する。焼成温度が高すぎたり、焼成時間が長すぎたりすると隔壁の形状にダレなどの欠陥が発生する。また、有機成分に含まれる感光性モノマ、感光性オリゴマもしくはポリマ、種々の添加剤の熱分解特性とガラス微粒子成分の熱特性が不釣り合いになると、隔壁が褐色に着色したり、隔壁が基板から剥がれたりする欠陥が発生する。

【0059】本発明のプラズマディスプレイは、大型テレビやコンピューター・モニター等に、またプラズマアドレス液晶ディスプレイ等のプラズマディスプレイに好適に用いられる。

【0060】以下、実施例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお、濃度(%)は特に断らない限り重量%である。

【0061】 【実施例】

(実施例1) ガラス粉末の組成(分析値)として、酸化リチウム6.7%、酸化珪素2.2%、酸化ホウ素3.2%、酸化バリウム3.9%、酸化アルミニウム1.9%、酸化亜鉛2.2%、酸化マグネシウム5.5%、酸化カルシウム4.1%のガラス粉末を用いた。このガラス粉末のガラス転移点は497℃、ガラス軟化点は530℃、熱膨張係数は $7.5 \times 10^{-7}/\text{K}$ であった。ガラス粉末は、予めアトラクターで微粉末にし、平均粒子系2.6μm、屈折率1.58の非球状粉末として使用した。このガラス粉末にCr-Fe-Ni混合微粉末を8%になるように均一に混合した。さらに、このガラス粉末に対して、0.08%のアゾ系有機染料スダンIVをアセトンに溶解し、分散剤を加えてホモジナイザで均質に攪拌し、この溶液中にガラス粉末を添加して均質に分散・混合後、ロータリーエバボレータを用いて、150～200℃の温度で乾燥し、アセトンを蒸発させた。

【0062】一方、溶媒(ユーブチロラクトン)およびポリマを40%溶液になるように混合し、攪拌しながら60℃まで加熱し全てのポリマを均質に溶解した。用いたポリマは、4.0%のメタクリル酸、3.0%のメチルメタクリレートおよび3.0%のステレンからなる共重合体のカルボキシル基に対して0.4当量のグリシルメタクリレートを付加反応させた重量平均分子量43,000

0、酸価9.5の感光性ポリマを用いた。次いで溶液を室温まで冷却し、感光性モノマ(MGP400)、光重合開始剤(IC-369)および増感剤(DETX-S)を加えて溶解させた。その後、この溶液を400メッシュのフィルターを用いて濾過し、有機ビヒクルを作製した。

【0063】ガラス粉末と有機ビヒクルを3本ローラで混合・分散して、感光性ペーストを調製した。感光性ペーストに含まれる各成分の量(重量部)は、ガラス粉末7.0、感光性ポリマ溶液37.5、感光性モノマ1.5、光重合開始剤4.8、増感剤4.8であった。

【0064】この感光性ペーストを、100mm角ガラス基板上に、325メッシュのスクリーンを用いたスクリーン印刷により均一に塗布した。塗布膜にピンホールなどの発生を回避するために塗布・乾燥を数回繰り返し行ない、膜厚みの調整を行なった。途中の乾燥は80℃で10分間行なった。その後、80℃で90時間保持して乾燥した。乾燥後の塗布膜厚さは170μmであった。

【0065】統いて、150μmピッチ、線幅20μmのネガ型のクロムマスクを用いて、上面から20mW/cm²出力の超高压水銀灯で紫外線露光した。露光量は1J/cm²であった。

【0066】次に、35℃に保持したモノエタノールアミンの0.2%の水溶液をシャワーで90秒間かけることにより現像し、その後シャワースプレーを用いて水洗し、光硬化していないスペース部分を除去してガラス基板上にストライプ状の隔壁パターンを形成した。

【0067】このようにして得られた隔壁パターンを空気中で560℃で30分間焼成したところ、黒色隔壁が形成できた。形成された隔壁の断面形状を電子顕微鏡で観察したところ、高さ120μm、隔壁中央部の線幅(半值幅)35μm、ピッチ150μmであった。Y値2.5、色座標x、yがそれぞれ0.32、0.34の隔壁が得られ、剥がれや断線もなく良好なものであった。

【0068】電極、誘電体および黒色隔壁が形成された基板上に、蛍光体層を形成し、前面板と合わせた後、封着、ガス封入し駆動回路を接続してプラズマディスプレイを作製した。このパネルに電圧を印加して表示を行なった。全面点灯時の輝度と消灯時の反射率からコントラスト比を測定した。コントラスト比は大日本電子社製の測光機MCPD-200を用いて測定した。コントラスト比は100:1であった。

【0069】(実施例2) ガラス粉末の組成(分析値)が、酸化リチウム4.5%、酸化珪素1.5%、酸化ホウ素3.0%、酸化バリウム1.1%、酸化アルミニウム1.1%、酸化亜鉛6.7%、酸化マグネシウム9.1%、酸化カルシウム8.6%のガラス粉末を使用した。このガラス粉末のガラス転移点は486℃で、ガラス軟化点は523℃であった。50～400℃の間での熱膨張係数

は $8.7 \times 10^{-7}/\text{K}$ である。このガラス粉末に、Fe—Co混合粉末を5%混合した。粉末は少し灰色がかった色であった。その他は実施例1を繰返した。焼成を行なったところ、ピッチ150μm、高さ130μm、半値幅30μm、黒色の隔壁が得られた。この隔壁のY値は20で、色度座標x, yはそれぞれ0.33, 0.36であった。プラズマディスプレイのコントラストは120:1であった。

【0070】(実施例3) ガラス粉末にCr粉末を入れず、有機成分を感光性モノマをGXに変え、感光性ポリマー溶液37.5、感光性モノマ15、光重合開始剤4.8、増感剤4.8に変えた以外は、実施例1を繰返した。焼成を行なったところ、ピッチ150μm、高さ130μm、半値幅30μm、黒色の隔壁が得られた。この隔壁のY値は20で、色度座標x, yはそれぞれ0.33, 0.36であった。プラズマディスプレイのコントラストは120:1であった。

(略称の説明)

MGP400 : $X_2-N-CH(CH_3)-CH_2-(O-CH_2-CH(CH_3))n-N-X_2$
ここで、 $X_2=CH_2-CH(OH)-CH_2-O-CO-C(CH_3)=CH_2$
 $n=2 \sim 10$

GX : $X_2-N-CH_2-Ph-CH_2-N-X_2$

ここで、 $X_2=CH_2-CH(OH)-CH_2-O-CO-C(CH_3)=CH_2$

IC-369 : Irgacure-369 (チバ・ガイギー製品)

2-ペンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタノン-1

DETX-S : 2, 4-ジエチルチオキサントン

【0074】

【発明の効果】本発明によれば、コントラストの高い色

【0071】(比較例1) ガラス粉末にCr粉末を入れずに、実施例1を繰り返した。焼成を行なったところ、ピッチ150μm、高さ125μm、半値幅30μm、灰色の隔壁が得られた。この隔壁のY値は50であった。プラズマディスプレイのコントラストは50:1であった。

【0072】(比較例2) ガラス粉末にFe-Co-Ni混合粉末を28%入れた粉末を作製した。粉末は、黒色を呈していた。その他は実施例1を繰り返した。しかし、パターン解像度が悪く、またペーストの粘度が上昇し、ゲル化が認められた。焼成を行なったところ、殆どのところに剥がれが認められたが、ピッチ150μm、高さ140μm、半値幅50μmの黒色を有する隔壁が部分的に形成された。この隔壁のY値は3であった。しかし、プラズマディスプレイとしては評価できなかつた。

【0073】(比較例3)

純度向上に必要な黒色隔壁を有するラズマディスプレイを容易に得ることができる。